

Solid polymer electrolytic, battery and solid-state electric double layer capacitor using the same as well as processes for the manufacture thereof

Patent number: CN1181094
Publication date: 1998-05-06
Inventor: MASATAKA TAKEUCHI (JP); KAZUHIKO OOGA (JP)
Applicant: SHOWA DENKO KK (JP)

Classification:

- **international:** C08G65/32; H01M6/18; H01M10/40; C08F290/14;
C08F290/06

- **european:**

Application number: CN19960193203 19960221

Priority number(s): JP19950056514 19950221; JP19950191177 19950704

Also published as:



WO9626234 (A1)

EP0811029 (A1)

EP0811029 (B1)

Abstract not available for CN1181094

Abstract of corresponding document: **WO9626234**

A solid polymer electrolyte comprising a composite of: (a) a polymer obtainable from at least one compound which contains a structure derived from a polyhydric alcohol having three or more hydroxyl groups, at least two hydrogen atoms of said alcoholic hydroxyl groups being each replaced by a unit represented by a general formula (1): $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}<1>)\text{C}(=\text{O})[\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CH}(\text{CH}_3))_y]_z\text{NHC}(=\text{O})\text{OR}<2>$ - wherein $\text{R}<1>$ represents a hydrogen or a methyl group; $\text{R}<2>$ represents a divalent organic group containing at least one oxyalkylene group; x and y each represents a number of 0 to 5; z represents a number of 0 to 10; and (b) at least one electrolyte salt. The solid polymer electrolyte has good film strength and processability as well as high ionic conductivity, and is useful for fabricating thin electrodes, batteries and electric double layer capacitors which are free from the leakage of any solution.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

DY

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C08G 65/32
H01M 6/18 H01M 10/40
C08F290/14 C08F290/06

[21] 申请号 96193203.1

[43]公开日 1998 年 5 月 6 日

[11] 公开号 CN 1181094A

[22]申请日 96.2.21

[30]优先权

[32]95.2.21 [33]JP[31]56514/95

[32]95.7.4 [33]JP[31]191177/95

[86]国际申请 PCT/JP96/00384 96.2.21

[87]国际公布 WO96/26234 英 96.8.29

[85]进入国家阶段日期 97.10.10

[71]申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 武内正隆 大贺一彦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨丽琴

权利要求书 9 页 说明书 53 页 附图页数 1 页

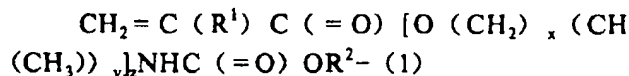
[54]发明名称 固态聚合物电解质、用其制作的电池和
固态双电层电容器及其制作方法

[57]摘要

一种固态聚合物电解质包括以下物质的复合材
料:

(a) 能够由至少一种化合物得到的聚合物, 该
化合物含有源自带有三或多羟基的多元醇的结构,
上述醇式羟基中至少有两个氢原子分别被如下通式

(1) 的单元取代:



其中 R^1 代表一个氢或甲基; R^2 代表一个包含至
少一个氧化烯基团的二价有机基; x 和 y 分别代表 0
~5 的一个数字; z 代表 0~10 的一个数值; 和

(b) 至少一种电解质盐。

固态聚合物电解质膜强度和可加工性很好, 而
且离子导电率高, 适合制作薄电极、电池和双电层
电容器, 使上述物质不会有任何溶液的泄漏。

权 利 要 求 书

1) 一种固态聚合物电解质, 该固态聚合物电解质包含以下物质的复合材料:

(a) 可由至少一种化合物获得的聚合物, 该化合物包含源自带有三羟基或多羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被如下通式(1)代表的单元取代:



其中

R^1 代表氢或甲基;

10 R^2 代表包含至少一个氧化烯基团的二价有机基团, 该有机基团可以是线性、支化或环状的, 而且可以包含一个或更多的除碳、氢、或氧以外的原子;

x 和 y 分别代表 0 或 1 ~ 5 的数字;

z 代表 0 或 1 ~ 10 的数值, 当 x 和 y 都是 0 时, 条件为 z 是 0;

15 单元 (CH_2) 和 $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ 可以无规律地排列在单元 $[\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CH}(\text{CH}_3))_y]_z$ 中;

条件为化合物中的每个这样的单元中的每个 R^1 、 R^2 、 x 、 y 和 z 分别独立地代表上述提到的原子、基团、数字或数值, 和不必与化合物中的其它上述单元的这些相同

20 和/或共聚物; 该共聚物包含至少一种上述化合物作为共聚单体(在下文, 上述聚合物和共聚物将通常以“(共)聚合物”表示); 和

(b) 至少一种电解质盐。

2) 按照权利要求 1 要求的固态聚合物电解质, 其中(共)聚合物包含产自以下单体混合物的聚合物:

25 (A) 至少一种化合物, 该化合物包含来源于带有三个或更多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通式(1)代表的单元取代: 1 - 100 wt%;

(B) 至少一种化合物, 其每个分子包含一个上述通式(1)代表的单元, 而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团:

30 0 - 95 wt%; 和

(C)至少一种化合物,其包含烯类不饱和基团而且与(A)和(B)不同:

0 - 80 wt%

条件是, (A)和(B)的总量不少于(A)、(B)和(C)总量的20 wt%, 上述聚合物被包含的量不少于电解质中使用的聚合物总量的50 wt%。

3) 一种固态聚合物电解质, 该固态聚合物电解质包含以下物质的复合材料:

(a) 可由至少一种化合物获得的聚合物, 该化合物包含源自带有三羟基或多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被如下通式(2)代表的单元取代:



其中 R^1 代表氢或甲基;

R^3 分别代表 $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$;

n 代表不小于 1 的数字;

x 和 y 分别代表 0 或 1 ~ 5 的数字;

z 代表 0 或 1 ~ 10 的数值, 条件是当 x 和 y 都是 0 时, z 是 0;

单元 (CH_2) 和 $(\text{CH}(\text{CH}_3))$ 可以无规律地排列在单元

$[\text{O}(\text{CH}_2)_x(\text{CH}(\text{CH}_3))_y]_z$ 中;

条件为化合物中的每个这样的单元中的 R^1 、 R^3 、x、y 和 z 分别独立地代表上述提到的原子、基团、数字或数值, 和不必与化合物中的其它上述单元的这些相同

和/或共聚物, 该共聚物包含至少一种上述化合物作为共聚单体, 和

(b) 至少一种电解质盐。

4) 按照权利要求 3 中要求的固态聚合物电解质, 其中聚合物或共聚物包含产自下述单体混合物的聚合物:

(A) 至少一种化合物, 该化合物包含来源于带有三个或更多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通式(2)代表的单元取代:

1 - 100 wt%;

(B) 至少一种化合物, 其每个分子包含一个上述通式(1)代表

的单元, 而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团:

0 - 95 wt%; 和

(C)至少一种化合物, 其包含烯类不饱和基团而且与(A)和(B)不同:

5

0 - 80 wt%

条件是, (A)和(B)的总量不少于(A)、(B)和(C)总量的20 wt%, 上述聚合物被包含的量不少于电解质中使用的聚合物总量的50 wt%。

5) 按照权利要求1~4中任一项要求的固态聚合物电解质, 其中电解质盐是至少一种化合物, 该化合物选自碱金属盐、季铵盐、季磷盐和过渡金属盐。

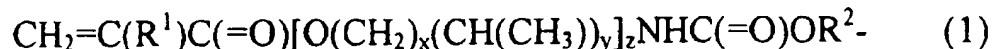
6) 按照权利要求1~5中任一项要求的固态聚合物电解质, 其中固态聚合物电解质还包含增塑剂。

7) 一种电池, 该电池包含权利要求1~6中任一项所述的固态聚合物电解质。

8) 按照权利要求7中要求的电池, 该电池包含阴极, 该阴极包含锂、锂合金或能够包藏和释放锂离子的碳材料。

9) 按照权利要求7或8中要求的电池, 该电池包括阳极, 该阳极包含以苯胺为基质可溶于有机溶剂的聚合物或其它导电性聚合物、金属氧化物、金属硫化物或碳材料。

10) 一种制造电池的方法, 该方法包括以下步骤: 把可聚单体混合物放入用于构造电池的框架中或放在支持物上, 然后聚合该可聚单体混合物, 其中, 混合物包括至少一种化合物、至少一种电解质盐并可含有增塑剂, 该化合物含有源自带有三羟基或多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被如下通式(1)代表的单元取代:



其中 R^1 、 R^2 、 x 、 y 和 z 分别表示和权利要求1中相同的含义。

11) 按照权利要求10要求的制备电池的方法, 其中固态聚合物电解质的(共)聚合物包括产自以下单体混合物的聚合物:

(A)至少一种化合物, 该化合物包含来源于带有三个或更多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通

式 (1) 代表的单元取代:

1 - 100 wt%;

(B) 至少一种化合物, 其每个分子包含一个上述通式 (1) 代表的单元, 而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团:

0 - 95 wt%; 和

5 (C) 至少一种化合物, 其包含烯类不饱和基团而且与 (A) 和 (B) 不同:

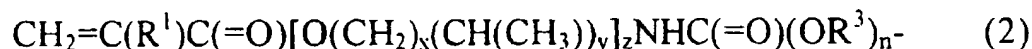
0 - 80 wt%

条件是, (A) 和 (B) 的总量不少于 (A)、(B) 和 (C) 总量的 20 wt%, 上述聚合物被包含的量不少于电解质中使用的聚合物总量的 50 wt% .

10

12) 一种制造电池的方法, 该方法包括以下步骤: 把作为固态聚合物电解质的可聚单体混合物放在用于构造电池的框架中或放在支持物上, 然后聚合该可聚单体混合物, 其中混合物包括至少一种化合物、至少一种电解质盐还可以含有增塑剂, 该化合物包含源自带有三羟基或多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被如下通式 (2) 代表的单元取代:

15



其中 R^1 、 R^3 、 x 、 y 、 z 和 n 分别表示和权利要求 3 中相同的含义。

20

13) 按照权利要求 12 要求的制备电池的方法, 其中固态聚合物电解质的 (共) 聚合物包含产自以下单体混合物的聚合物:

(A) 至少一种化合物, 该化合物包含来源于带有三个或更多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通式 (2) 代表的单元取代:

1 - 100 wt%;

25

(B) 至少一种化合物, 其每个分子包含一个上述通式 (1) 代表的单元, 而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团:

0 - 95 wt%; 和

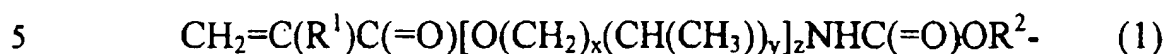
(C) 至少一种化合物, 其包含烯类不饱和基团而且与 (A) 和 (B) 不同:

0 - 80 wt%

30

条件是, (A) 和 (B) 的总量不少于 (A)、(B) 和 (C) 总量的 20 wt%, 上述聚合物被包含的量不少于电解质中使用的聚合物总量的 50 wt% .

14) 一种电极, 该电极包含(共)聚合物, 该(共)聚合物可由(a)至少一种化合物, 该化合物包含源自带有三羟基或多羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被如下通式(1)代表的单元取代:



其中 R^1 、 R^2 、 x 、 y 和 z 分别表示和权利要求 1 中相同的含义, 和 (b) 电活性物质或极化材料得到。

15) 按照权利要求 14 要求的电极, 其中用作制作电极的(共)聚合物包括产自以下单体混合物的聚合物:

10 (A) 至少一种化合物, 该化合物包含来源于带有三个或更多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通式(1)代表的单元取代: $1 - 100 \text{ wt}\%$;

(B) 至少一种化合物, 其每个分子包含一个上述通式(1)代表的单元, 而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团:

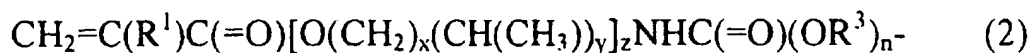
15 $0 - 95 \text{ wt}\%$; 和

(C) 至少一种化合物, 其包含烯类不饱和基团而且与(A)和(B)不同:

$0 - 80 \text{ wt}\%$

条件是, (A) 和 (B) 的总量不少于 (A)、(B) 和 (C) 总量的 20 wt%, 上述聚合物被包含的量不少于电极中使用的聚合物总量的 50 wt%。

16) 一种电极, 该电极包含(共)聚合物, 该(共)聚合物可从(a)至少一种化合物, 该化合物包含源自带有三羟基或多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被如下通式(2)代表的单元取代:



其中 R^1 、 R^3 、 x 、 y 、 z 和 n 分别表示和权利要求 3 中相同的含义, 和 (b) 电活性物质或极化材料获得。

17) 按照权利要求 16 要求的电极, 其中(共)聚合物包含产自以下单体混合物的聚合物:

(A) 至少一种化合物, 该化合物包含来源于带有三个或更多个羟

基的多元醇的结构，上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通式(2)代表的单元取代：1 - 100 wt%;

(B)至少一种化合物，其每个分子包含一个上述通式(1)代表的单元，而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团：

5 0 - 95 wt%; 和

(C)至少一种化合物，其包含烯类不饱和基团而且与(A)和(B)不同：

0 - 80 wt%

10 条件是，(A)和(B)的总量不少于(A)、(B)和(C)总量的20 wt%，上述聚合物被包含的量不少于电极中使用的聚合物总量的50 wt%。

18) 按照权利要求14 - 17中任一项要求的电极，其中电活性物质或极化材料包含以苯胺为基质的可溶于有机溶剂的聚合物或其它导电性聚合物、金属氧化物、金属硫化物或碳材料。

15 19) 一种双电层电容器，该电容器包含极化电极和被安排在电极之间的离子导电物质，其中离子导电物质包含权利要求1 - 6中任一项要求的固态聚合物电解质。

20) 一种双电层电容器，该电容器包含极化电极和被安排在电极之间的离子导电物质，其中极化电极包括以下物质的复合材料：

20 (a)可由至少一种化合物获得的(共)聚合物，该化合物包含源自带有三羟基或多羟基的多元醇的结构，上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被如下通式(1)代表的单元取代：



其中 R^1 、 R^2 、 x 、 y 和 z 分别表示和权利要求1中相同的含义；和

25 (b)碳材料。

21) 按照权利要求20要求的双电层电容器，其中复合材料中的(共)聚合物包括产自以下单体混合物的聚合物：

(A)至少一种化合物，该化合物包含来源于带有三个或更多个羟基的多元醇的结构，上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通式(1)代表的单元取代：1 - 100 wt%;

(B)至少一种化合物，其每个分子包含一个上述通式(1)代表

的单元, 而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团:

0 - 95 wt%; 和

(C)至少一种化合物, 其包含烯类不饱和基团而且与(A)和(B)不同:

5

0 - 80 wt%

条件是, (A)和(B)的总量不少于(A)、(B)和(C)总量的20 wt%, 上述聚合物被包含量不少于复合材料中使用的聚合物总量的50 wt%。

22) 一种双电层电容器, 该电容器包含极化电极和被安排在电极之间的离子导电物质, 其中极化电极包括以下物质的复合材料:

(a)可由至少一种化合物获得的(共)聚合物, 该化合物包含源自带有三羟基或多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被如下通式(2)代表的单元取代:



15 其中 R^1 、 R^3 、 x 、 y 、 z 和 n 分别表示和权利要求3中相同的含义; 和
(b)碳材料。

23) 按照权利要求22要求的双电层电容器, 其中复合材料中的(共)聚合物包括产自以下单体混合物的聚合物:

20 (A)至少一种化合物, 该化合物包含来源于带有三个或更多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通式(2)代表的单元取代:

1 - 100 wt%;

(B)至少一种化合物, 其每个分子包含一个上述通式(1)代表的单元, 而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团:

0 - 95 wt%; 和

25 (C)至少一种化合物, 其包含烯类不饱和基团而且与(A)和(B)不同:

0 - 80 wt%

30 条件是, (A)和(B)的总量不少于(A)、(B)和(C)总量的20 wt%, 上述聚合物被包含的量不少于复合材料中使用的聚合物总量的50 wt%。

24) 制备双电层电容器的方法, 该方法包括以下步骤: 把可聚单体混

合物放入用于构造双电层电容器的框架中或放在支持物上, 然后聚合该可聚单体混合物, 其中混合物包含:

(a) 至少一种化合物, 该化合物包含来源自带有三羟基或多羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以下通式

5 (1) 代表的单元取代:



其中 R^1 、 R^2 、 x 、 y 和 z 分别表示和权利要求 1 中相同的含义; 和

(b) 至少一种电解质盐还可以含有增塑剂。

25) 按照权利要求 24 要求的制备双电层电容器的方法, 该方法包括以下步骤: 把可聚单体混合物放入用于构造双电层电容器的框架中或放在支持物上, 然后聚合所说的可聚单体混合物, 其中混合物包含:

(A) 至少一种化合物, 该化合物包含来源于带有三个或更多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通式 (1) 代表的单元取代: 1 - 100 wt%;

15 (B) 至少一种化合物, 其每个分子包含一个上述通式 (1) 代表的单元, 而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团:

0 - 95 wt%; 和

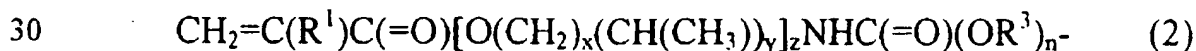
(C) 至少一种化合物, 其包含烯类不饱和基团而且与 (A) 和 (B) 不同:

20 0 - 80 wt%

条件是, (A) 和 (B) 的总量不少于 (A)、(B) 和 (C) 总量的 20 wt%, 上述聚合物被包含的量不少于复合材料中使用的聚合物总量的 50 wt%。

26) 一种制备双电层电容器的方法, 该方法包括以下步骤: 把可聚单体混合物放入用于构造双电层电容器的框架中或放在支持物上, 然后聚合该可聚单体混合物, 其中混合物包含:

(a) 至少一种化合物, 该化合物包含来源自带有三羟基或多羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以下通式 (2) 代表的单元取代:



其中 R^1 、 R^3 、 x 、 y 、 z 和 n 分别表示和权利要求 3 中相同的含义; 和

(b) 至少一种电解质盐, 还可以含有增塑剂。

27) 按照权利要求 26 要求的制备双电层电容器的方法, 该方法包括以下步骤: 把可聚单体混合物放入用于构造双电层电容器的框架中或放在支持物上, 然后聚合该可聚单体混合物, 其中混合物包含:

5 (A) 至少一种化合物, 该化合物包含来源于带有三个或更多个羟基的多元醇的结构, 上述醇式羟基基团中至少两个氢原子分别被以上通式 (2) 代表的单元取代: 1 - 100 wt%;

(B) 至少一种化合物, 其每个分子包含一个上述通式 (1) 代表的单元, 而且在其分子的剩余部分中没有烯类不饱和基团:

10 0 - 95 wt%; 和

(C) 至少一种化合物, 其包含烯类不饱和基团而且与 (A) 和 (B) 不同:

0 - 80 wt%

条件是, (A) 和 (B) 的总量不少于 (A)、(B) 和 (C) 总量的 20 wt%, 上述聚合物被包含的量不少于复合材料中使用的聚合物总量的 50 wt%。

富勒烯 (fullerenes) 例如 C_{60} 和 C_{70} 等。

在本发明的电池或电极中，用作电活性物质的碳材料可以是那些可作为商品买到的或通过任何传统方法制备的。

有机溶剂 - 可溶的以苯胺为基质的聚合物，该聚合物被优选地用作
5 本发明的电池或电极的电活性物质，有利于通过溶液涂层实现成型，尤其有利于薄膜电池的制造。以苯胺为基质的聚合物 (聚苯胺或其衍生物) 的实例包括聚苯胺、聚邻甲苯胺、聚间甲苯胺、聚邻甲氧基苯胺、聚间甲氧基苯胺、聚二甲代苯胺、聚 2, 5 - 二甲氧基苯胺、聚 2, 6 - 二甲氧基苯胺、聚 2, 5 - 二乙氧基苯胺、聚 2, 6 - 二乙氧基苯胺、聚邻乙氧基
10 苯胺、聚间乙氧基苯胺和包含这些聚合物含有的单体单元的共聚物。然而，本发明不局限于这些，而且任何含有源自苯胺或其衍生物的重复单元的聚合物都可以使用。有机溶剂 - 可溶的以苯胺为基质的聚合物的侧链数目越大，由于当侧链数增加，可溶性提高，因此使用就越便利，但是，随着侧链数目的增加，出现了不利的影响，阳极的重量 (gravimetric
15 capacity) 变小。因此，优选的以苯胺为基质的聚合物的实例包括聚苯胺、聚邻甲苯胺、聚间甲苯胺、聚邻甲氧基苯胺、聚间甲氧基苯胺、聚二甲代苯胺等。

尽管本实验采用的用于制备聚苯胺及其衍生物的聚合方法没有特别限制，但是通常使用的方法是苯胺或苯胺衍生物例如邻甲氧基苯胺等经
20 过电化学或化学的氧化聚合，例如，A. G. MacDiarmid 等人在化学协会期刊，化学通讯 (in Journal of Chemical Society, Chemical Communication)，1784 页 (1987) 中报道的。

本发明中使用的这样得到的以苯胺为基质的聚合物分子量没有特别限制，但是通常分子量至少为 2,000 的以苯胺为基质的聚合物是优选的。

25 还有，以上述方式获得的以苯胺为基质的聚合物大多数含有阴离子，作为掺杂物，这些阴离子存在于聚合溶液中。考虑到聚合物的溶解度和重量 (gravimetric capacity)，上述情况是不利的，因此，优选无掺杂阴离子和进一步把以苯胺为基质的聚合物在它例如，通过膜 -、板 -、或盘 - 成型方法被加工成电极之前转化成还原类型。尽管对于无掺杂
30 的方法没有特别限制，但是通常采用的方法为把以苯胺为基质的聚合物用碱例如氨水或氢氧化钠处理。同样，对于还原的方式也没有特别的限制，采用普通化学或电化学方法就可以了。例如，在化学还原的情况

下，还原可以很容易地在室温下通过把用碱处理过的以苯胺为基质的聚合物（即：无掺杂的以苯胺为基质的聚合物）在肼或苯肼溶液中浸渍或搅拌来实现。

5 这样得到的无掺杂或还原型的以苯胺为基质的聚合物可溶于各种有机溶剂，而且能以溶液状态与包含至少一种 PUX 或 PUY 化合物的可聚单体溶液混合。这样制备的混合物能被制成薄膜，板或盘，例如，通过把混合物涂在各种支持物例如电极、金属板和玻璃板上，或能成型为任何其它形式，例如，纤维，由此电极可以被制造。

10 溶解这些以苯胺为基质的聚合物的溶剂，根据这些聚合物中苯环上的取代基团的种类，差别很大，但是没有特别的限制。通常，吡咯烷酮类例如 N - 甲基吡咯烷酮，酰胺类例如二甲基甲酰胺，极性溶剂例如间甲苯酚，或二甲基丙烯脲（dimethyl propylene urea）等都是很好的溶剂。

下一步，将详细解释本发明的电池和电极制作方法的实例。

15 例如，至少一种 PUX 或 PUY 化合物与上述的电活性物质（阳极材料或阴极材料）进行混合，并且还可以加或不加上述的其它可聚化合物和/或可以加或不加上述的增塑剂。在此情况下，所包含的化合物根据要制作的电池以适当的比例混合。这样得到的可聚单体/电活性物质混合物被做成例如膜、板、盘或纤维状，然后聚合以获得电极。在这个方法中，
20 聚合可以通过与制备上述（共）聚合物的上述聚合方法例如，使用加热或电磁辐射，相类似地实现。当电活性物质使用可聚单体混合物/电活性材料的混合物呈高度流动性，例如，以苯胺为基质的聚合物可溶在有机溶剂中，该混合物可以被制成希望的形状，例如，可涂层在支持物上例如集电极或其它玻璃等制作的支持物上以形成膜或板，紧接着聚合以制
25 作电极。

这样制造的，包含上述电活性物质的电极被用作电极中的至少一个，另一个以相类似的方法制作的、包含其它电活性材料的电极或者传统使用的电极被用作电极中的另一个，然后这两个电极以相互之间不接触的构造形式被放入构造电池的框架中，或者被固定在支持物上。例如，
30 阴极和阳极通过在电极边缘部分的适当厚度的隔离层相连，并放在上述框架上，然后，在可聚单体混合物被注入阴极和阳极之间后，混合物聚

产生化合物 3 的聚合物/PC/TEAP 的复合材料, 其为厚约 $20\mu\text{m}$ 的透明的自立式膜。在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 通过电阻法测定的膜的离子导电率分别为 $2.5 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 和 $0.7 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 。

5 实例 31: 活性炭电极的制做

在氩气氛围下, 椰壳活性炭和在实例 30 制备的可聚单体混合物按重量比 1 : 1 混合, 该混合物的一部分涂在不锈钢薄片上, 面积为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$, 厚约 $150\mu\text{m}$ 。而且涂层薄片在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热聚合 1 小时, 制得活性炭/固态聚合物电解质复合材料电极 (13mg)。

10

实例 32: 固态双电层电容器的制作

在带有手套的氩气氛围的箱子中, 实例 31 制备的面积为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的活性炭电极 (13mg) 在其边缘部分 (1mm 宽) 用厚 $5\mu\text{m}$ 的聚酰亚胺膜覆盖作为隔离层。接着, 实例 30 中制做的可聚单体混合物的一部分涂在电极上, 然后, 另一个活性炭电极紧密地装配在那里。最终结构在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 1 小时, 然后电容器的边缘部分用环氧树脂密封以产生固态双电层电容器。

该双电层电容器的剖面示意图如图 2 所示。

这种电容器在 $0 \sim 2.5\text{V}$ 的操作电压和 0.1mA 电流下重复地承受充电和放电。结果显示最大放电容量为 210mF , 在此条件下充电和放电反复 50 次, 电容量基本没有变化。

以相同方法制做的另一个电容器在 $0 \sim 2.5\text{V}$ 的操作电压和 0.3mA 恒定电流下重复地承受充电和放电。结果显示最大放电容量为 200mF , 在此条件下充电和放电重复 50 次, 电容量基本没有变化。

25

实例 33: 固态双电层电容器的制作

用 0.3g 的高氯酸锂 (LiClO_4) 代替 TEAP 制备可聚单体混合物, 该 TEAP 用在实例 30 中制备可聚单体混合物。除了使用这样得到的可聚单体混合物外, 用与实例 32 同样的方式制做固态双电层电容器。

30 这种电容器在 $0 \sim 2.0\text{V}$ 的操作电压和 0.1mA 电流下重复地承受充电和放电。结果显示最大放电容量为 150mF , 在此条件下充电和放电反复 50 次, 电容量基本没有变化。